

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-020586  
(43)Date of publication of application : 24.01.1990

(51)Int.CI. C09K 3/00  
C08L101/00  
H04R 23/00

(21)Application number : 63-169078 (71)Applicant : KOMATSU LTD  
(22)Date of filing : 08.07.1988 (72)Inventor : HOSOKAWA JUNJI

## (54) MECHANOCHEMICAL MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title material capable of expanding or shrinking in relatively quick response to the application of a voltage by doping a conductive polymer with a polyamion.

CONSTITUTION: A conductive polymer, such as a polypyrrole or polythiophene, is doped with a polyanion comprising, e.g., a polyacrylic acid or polystyrenesulfonic acid to give a mechanochemical material. This material can be shrunk or elongated at will in relatively quick response to the application of a voltage or a change in the polarity of electrodes in contact therewith from positive to negative or vice versa therefore, the use of this material for an actuator, a sensor, etc. can be expected.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁(JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報(A)

平2-20586

⑯ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 09 K 3/00  
C 08 L 101/00  
H 04 R 23/00

識別記号

Z  
LSY

府内整理番号  
7537-4H  
8215-4J  
6911-5D

⑮ 公開 平成2年(1990)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑯ 発明の名称 メカノケミカル材料

⑰ 特願 昭63-169078

⑰ 出願 昭63(1988)7月8日

⑰ 発明者 細川順二 神奈川県平塚市万田18

⑰ 出願人 株式会社小松製作所 東京都港区赤坂2丁目3番6号

⑰ 代理人 弁理士 米原正章 外1名

明細書

1. 発明の名称

メカノケミカル材料

2. 特許請求の範囲

(1) ドーパントとしてポリアニオンをドーピングした導電性高分子から成ることを特徴とするメカノケミカル材料。

(2) 請求項1に記載のメカノケミカル材料を、1組の電極のうちの一方の電極に接触させ、上記両電極間に電圧をプラスとマイナスの方向を交互に任意に変えて印加することにより、上記メカノケミカル材料に収縮と伸張を発現させることを特徴とする請求項1に記載のメカノケミカル材料の使用方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、メカノケミカル材料及びその使用方法乃至操作方法に関するもので、さらに詳しくは電圧の印加という非常に簡易な信号付加により収縮、伸張現象を発現するメカノケミカル材料及びそ

の使用方法に関するものである。このような特性を有する本発明のメカノケミカル材料は、アクチュエータ、センサー、フィルター膜など種々の分野に用いることができる。

〔従来の技術〕

物質が種々の要因により収縮、伸張現象を発現することは知られており、例えば、下記のような種々の材料及び方法によって収縮、伸張現象を発揮させることができる。

(イ) アセトンと水を溶媒とし、それを交換することによりアクリルアミドゲルを相転位させ、この相転位に伴なってアクリルアミドゲルを収縮、伸張させる。

(ロ) 酸性とアルカリ性の溶液を交換することにより、架橋ポリアクリル酸を収縮、伸張させる。

(ハ) ポリエチレングリコール含有溶液中で、その温度を変えることにより、高温と低温の温度変化によってポリアクリル酸が収縮、伸張する。

## 【発明が解決しようとする課題】

ある物質に収縮、伸張現象を発現させようとする場合、前記(イ)及び(ロ)による方法では、溶液の交換という非常に煩雑な操作により伸縮、伸張の信号(発現因子)を与えるなければならないという不便がある。また、同じ溶液を繰り返し使用すると、それぞれの溶液の濃度が低下してしまい、遂には収縮、伸張を起こさなくなるので、常にフレッシュな溶液を使用しなければならないという問題がある。一方、前記(ハ)の方法によれば、水溶液の温度コントロールという難しい操作をしなければならない。また、水溶液という熱伝導率の低いものを媒体とするため、昇温、降温に長時間を要するという問題がある。

従って、本発明の目的は、上記のような従来の方法の欠点を解消し、電圧の印加という非常に簡易な信号付加により材料の収縮、伸張を行なえ、しかもその応答速度も比較的早い材料及びその使用方法を提供することにある。

を起こさせ、この反応を通じて収縮、伸張現象を起こせるものである。以下、添附図面を参照しながら上記作用について説明する。

第1図は本発明によるメカノケミカル材料の収縮時、伸張時の状態を模式的に示す。第1図(a)は導電性高分子CP(例えばポリビロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、等)にポリアニオンPA(例えばポリアクリル酸、ポリビニル硫酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリメタクリル酸、等)をドーピングした状態を示し、導電性高分子とポリアニオンはイオン結合(例えば、ポリビロールのN<sup>+</sup>とポリアクリル酸のCOO<sup>-</sup>との間のイオン結合であり、破線で示す)している為に分子鎖が収縮している状態にある。一方、第1図(c)は、第1(a)の導電性高分子を還元した状態を示す。すなわち、導電性高分子が脱ドープされた状態である。導電性高分子は還元(電子投与)によりカチオン性能を失い、ポリアニオンとのイオン結合は切れる。すると、ポリアニオンは自身の有するア

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、前記目的を達成するため、ドーパントとしてポリアニオンをドーピングした導電性高分子から成るメカノケミカル材料が提供される。

このようなメカノケミカル材料は、1組の電極のうちの一方の電極に接触させ、上記両電極間に電圧をプラスとマイナスの方向を交互に任意に変えて印加することにより、両電極の極性変換に応じて収縮、伸張現象を発現させることができる。

ここで、ポリアニオンとは高分子鎖中あるいは側鎖に-COO<sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>などの陰イオンを有するものあるいは有し得るものなどをいう。

## 【発明の作用】

物質に機械的エネルギーを与えることによって誘起される化学反応はメカノケミカル反応として知られているが、本発明は前記材料に電気エネルギーを与えることによって酸化還元反応

ニオン(例えばポリアクリル酸のCOO<sup>-</sup>)が解離状態となり分子鎖が伸びる。このように、還元により材料は伸張する。一方、第1図(c)の状態の導電性高分子を酸化すると、上記と全く逆の現象が生じ、導電性高分子のカチオン性能が復活し、第1図(a)の状態に戻り、収縮を行なう。第1図(b)は第1図(a)と(c)の中間状態であり、前記イオン結合が部分的に切れている。

このような現象は、本発明による材料を第2図に示すように一方の電極に接触させ、上記酸化還元反応を電圧の印加により行なうことにより簡単に生じさせることができる。すなわち、本発明によるメカノケミカル材料Pを接触させた電極E<sub>1</sub>を第2図(a)のように(+)-側に接続すれば第1図(a)の状態に、第2図(b)のように(-)-側に接続すれば第1図(c)の状態となり、このように逆電圧を交互に印加することによりそれに応じて任意に収縮、伸張現象を行なわせることができる。なお、第2図に

おいて、2は電解槽1内に収容された電解液、3は電源を示す。

なお、第1図(c)の伸張状態において導電性高分子とポリアニオンとの間のイオン結合は切れているが、このような状態でも、ポリアニオンは通常、溶液に溶解することはない。すなわち、導電性高分子とポリアニオンの分子鎖同志は複雑にからみ合っているので、ポリアニオンの重合度が高ければ、すなわちポリアニオンの分子鎖が十分長ければ、導電性高分子鎖間の隙間をぬって電解液中に溶出してゆくことはなく、第1図(c)の状態でも安定な状態を保つことができる。

#### 【実施例】

以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。

#### 実施例1

導電性高分子としてポリビロール、ポリアニオンとしてポリアクリル酸を用いた。

mm)を得、その一端 $\alpha$ をN1板(電極)に固定し、もう一端に3gの重りWを付けて吊し、第3図に示す様にセットした。

直流(-)電圧1.0Vを20分間流すと膜は1.5mm伸張した。その後、直流(+)電圧2.3Vを5分間流すと膜はほぼ元の長さに戻った。

#### 【発明の効果】

以上のように、本発明のメカノケミカル材料は、ドーバントとしてポリアニオンをドーピングした導電性高分子から成るため、電圧の印加という非常に簡易な信号付加により、またメカノケミカル材料に接触する電極のプラスとマイナスの極性切換えにより、これに応じて収縮、伸張を行なうことができ、しかもその応答速度も比較的早い。従って、このような収縮、伸張現象を利用して、アクチュエータ、センサー等への実用化が期待できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によるメカノケミカル材料の

#### 【重合】

ビロールを0.25モル/L、ポリアクリル酸(東亜合成化学工業製、商品名A10-SL)を1モル/Lの割合に調整した溶液に2枚のN1板(電極)を入れ、直流電圧2.3Vを10分間流した。(+)電極表面に厚さ約0.2mmのポリビロール膜が重合された。

#### 【メカノケミカル材料の伸縮】

上記のようにポリアクリル酸がドーピングされたポリビロール膜が折出しているN1板を水洗した後、0.3モル/L NaCl水溶液中に浸漬した。これを(-)電極とし、(+)電極にN1板を使用し、直流電圧1.0Vを2分間流すと、ポリビロール膜が伸張し、しわが生じた。さらに、ポリビロール膜が折出しているN1電極を(+)側にし、直流電圧2.3Vを2分間流すと収縮し、生じたしわが消えた。

#### 実施例2

実施例1にて重合したポリビロール膜PをN1板から剥してフリーの膜(55×5×0.05

mm)を得、その一端 $\alpha$ をN1板(電極)に固定し、もう一端に3gの重りWを付けて吊し、第3図に示す様にセットした。

直流(-)電圧1.0Vを20分間流すと膜は1.5mm伸張した。その後、直流(+)電圧2.3Vを5分間流すと膜はほぼ元の長さに戻った。

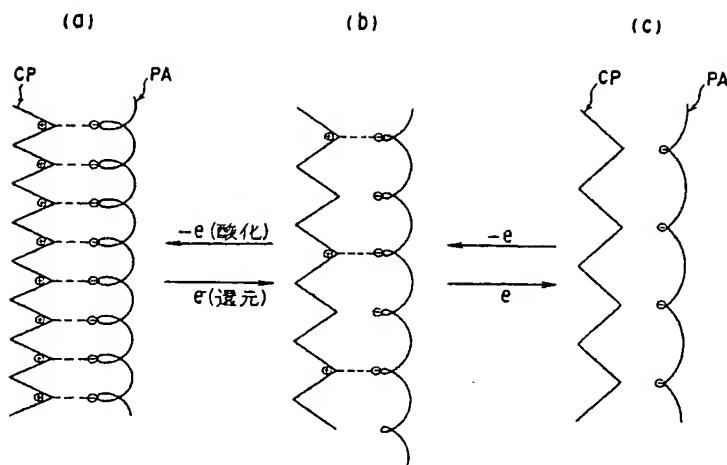
1は電解槽、2は電解液、CPは導電性高分子、PAはポリアニオン、Pはメカノケミカル材料。

出願人 株式会社 小松製作所

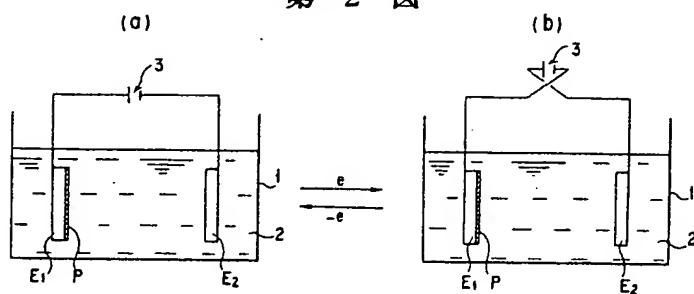
代理人 弁理士 米原正章

弁理士 浜本忠

第 1 図



第 2 図



第 3 図

